©Derwent Information

Environmentally compatible surfactant alkyl-glucoside cpds. - useful as emulsifiers in boreflushing agents or other borehole treatment fluids

Patent Number: WO9202594

International patents classification: C09K-007/06 B01F-017/56 C07H-015/04 C09K-007/02

· Abstract:

WO9202594 A Environmentally compatible surface-active alkylglucoside cpds. are used as emulsifiers of water oil or oil water type in fluid, pumpable bore-flushing agents or other borehole treatment fluids, which have a closed or disperse oil phase with an aq. phase and are suitable for the non-polluting exploitation of natural deposits of e.g., oil or gas. Also described are invert bore-flushing agents, suitable for the non-polluting exploitation of geological deposits, with a closed oil phase contg. a disperse aq. phase and with, in additional to emulsifiers, other usual additives such as thickeners, fluid-loss additives, filling agents, water-sol salts and alkali reserves. Invert bore-flushing agents contain in addn. to an environmentally compatible closed oil phase, surfactant alkylglucoside cpds. of general formula (I) as emulsifier or as a component of the emulsifier. Alkylglucoside cpds, are pref. of formula R-O-Zn (1). In (1) R = opt. branched (un)satd. 7(8-22)C alkyl; Z = one or more of aldoses or ketoses, esp. hexose or pentose units; and n = 1-10 (esp. 1.1-5 and 1.2-2.5). Alkylglycoside cpds. are used in amts. of 0.1-10 (esp. 1-3) wt. % (based on the sum of water and oil) and have flash points of at least 100 (pref. above 135) deg. C.

ADVANTAGE - Oil water and water oil type emulsifiers are used together with O/W phases, in which the oil phases have an increased ecological compatibility and esp. can be degraded by natural processes. (32pp Dwg.No.0/0

EP-541606 B The use of surface-active alkyl glycoside compounds of the w/o type as ecologically compatible emulsifiers in flowable and pumpable drilling fluids or other well treatment fluids which, together with a disperse aqueous phase, comprise a continuous and ecologically compatible oil phase and are suitable for the ecologically safer development of biological reservoirs, for example of oil and gas occurrences, oils which do not lead to any toxicological hazards, particularly inhalation-toxicological hazards, in practical application, even in the event of partial hydrolysis, being selected in cases where oil phases vulnerable to hydrolysis are used. (Dwg.0/0)

· Publication data:

Patent Family: WO9202594 A 19920220 DW1992-10 * DSNW: BR CA JP NO US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU NL SE

DE4024658 A 19920416 DW1992-17 32p AP: 1990DE-4024658 19900803 NO9204724 A 19921207 DW1993-15 C09K-007/06 AP: 1991WO-EP01396 19910725;

1992NO-0004724 19921207

EP-541606 A1 19930519 DW1993-20 C09K-007/06 Ger 32p FD: Based on WO9202594 AP: 1991EP-0913346 19910725; 1991WO-EP01396 19910725 DSR: DE DK FR GB IT NL

BR9106724 A 19930629 DW1993-30 C09K-007/06 FD: Based on WO9202594 AP: 1991BR-0006724 19910725; 1991WO-EP01396 19910725

EP-541606 B1 19941228 DW1995-05 C09K-007/06 Ger 15p FD: Based on WO9202594 AP: 1991EP-0913346 19910725; 1991WO-EP01396 19910725 DSR: DE DK FR GB IT NL

DE59104088 G 19950209 DW1995-11 C09K-007/06 FD: Based on EP-541606; Based on WO9202594 AP: 1991DE-5004088 19910725; 1991EP-0913346 19910725; 1991WO-EP01396 19910725

B 19960115 DW1996-08 C09K-007/06 FD: Previous Publ. NO9204724 AP: NO-178581

1991WO-EP01396 19910725; 1992NO-0004724 19921207

CA2088697 C 20030408 DW2003-29 C09K-007/06 Eng FD: Based on WO9202594 AP:

1991CA-2088697 19910725; 1991WO-EP01396 19910725

Priority nº: 1990DE-4024658 19900803

Covered countries: 18 Publications count: 9

Cited patents: EP-374671; EP-386638; EP--70074; GB2206145; US4528106

Accession codes :

Accession Nº: 1992-080060 [10] Sec. Acc. n° CPI : C1992-037097

Derwent codes :

Manual code: CPI: E07-A02D E07-A02H H01-D06

Derwent Classes: E13 H01

Compound Numbers: 9210-G2301-U 9210-G2302-U

9210-G2303-U

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA Inventor(s): HEROLD C; MUELLER H; WEUTHEN M; HEROLD CP; MULLER H

· Update codes:

Basic update code:1992-10 Equiv. update code:1992-17; 1993-15; 1993-20; 1993-30; 1995-05; 1995-11; 1996-08; 2003-29

Others:

API Access. Nbr

API 39F0706

UE4

2003-05

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C09K 7/06, 7/02, B01F 17/56

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 92/02594

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

20. Februar 1992 (20.02.92)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP91/01396

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. Juli 1991 (25.07.91)

(30) Prioritätsdaten:

P 40 24 658.2

3. August 1990 (03.08.90)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Heinz [DE/ DE]; Goldregenweg 4, D-4019 Monheim (DE). HE-ROLD, Claus-Peter [DE/DE]; Ostpreußenstraße 26, D-4020 Mettmann (DE). WEUTHEN, Manfred [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 102, D-5650 Solingen 11 (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGE-SELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent). DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent),

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: USE OF SURFACE-ACTIVE ALKYLGLUCOSIDE COMPOUNDS IN WATER-BASED AND OIL-BASED BO-RE-FLUSHING AGENTS AND OTHER BOREHOLE-TREATMENT FLUIDS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG OBERFLÄCHENAKTIVER ALKYLGLYCOSIDVERBINDUNGEN IN WASSER-UND ÖL-BASIERTEN BOHRSPÜLUNGEN UND ANDEREN BOHRLOCHBEHANDLUNGSMIT-

TELN

(57) Abstract

Described is the use of environmentally compatible surface-active alkylglucoside compounds as emulsifiers of the waterin-oil type or oil-in-water type in fluid, pumpable bore-flushing agents or other borehole-treatment fluids which have a closed or disperse oil phase as well as an aqueous phase and which are suitable for the non-polluting exploitation of natural deposits of e.g. oil or gas. The invention also concerns in particular invert bore-flushing agents, suitable for the non-polluting exploitation of geological deposits, with a closed oil phase containing a disperse aqueous phase and with, in addition to emulsifiers, other usual additives such as thickeners, fluid-loss additives, filling agents, water-soluble salts and alkali reserves. The invert bore-flushing agents proposed are characterized in that they contain, in addition to an environmentally compatible closed oil phase, surface-active alkylglucoside compounds of general formula (I) as the emulsifier or as a component of the emulsifier.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird die Verwendung oberflächenaktiver Alkylglycosidverbindungen als ökologisch verträgliche Emulgatoren vom W/O-Typ bzw. O/W-Typ in fließ- und pumpfähigen Bohrspülungen oder anderen fließfähigen Bohrlochbehandlungsmitteln, die zusammen mit einer wäßrigen Phase eine geschlossene oder disperse Ölphase aufweisen und für die umweltschonende Erschließung biologischer Lagerstätten, beispielsweise von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind. Die Erfindung betrifft weiterhin insbesondere Invert-Bohrspülungen, die für eine umweltfreundliche Erschließung von geologischen Vorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren und üblichen weiteren Hilfsstoffen, beispielsweise Verdickungsmitteln, fluid-loss-Additiven, Beschwerungsmitteln, wasserlöslichen Salzen und Alkalireserven enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusammen mit einer ökologisch verträglichen geschlossenen Ölphase oberflächenaktive Alkylglycosidverbindungen der allgemeinen Formel (I) als Emulgator bzw. Emulgatorbestandteil enthalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanion	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien .	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinca	NO	Norwegen
BJ	Bonin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien ·
CA	Kanada	lТ	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korca	su+	Soviet Union
CI.	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
cs	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemack	MG	Madagaskar		

+ Es ist noch nicht bekannt, für welche Staaten der früheren Sowjetunion eine Benennung der Sowjetunion gilt.

"Verwendung oberflächenaktiver Alkylglycosidverbindungen in Wasserund Öl-basierten Bohrspülungen und anderen Bohrlochbehandlungsmitteln"

Die Erfindung betrifft die Verwendung ausgewählter Emulgatoren mit erhöhter ökologischer Verträglichkeit für die Herstellung von fließfähigen dispersen Systemen, die entweder als W/O-Invert-Emulsionen mit geschlossener Ölphase oder als wäßrige Emulsionen mit disperser Ölphase vorliegen und für den technischen Einsatz im Rahmen von fließfähigen Bohrlochbehandlungsmitteln geeignet sind. Als charakteristisches Beispiel für Mittel dieser Art wird im nachfolgenden die Erfindung anhand von Öl-basierten bzw. Wasser-basierten Bohrspülflüssigkeiten und darauf aufgebauten Bohrspülschlämmen beschrieben. Das Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Abwandlung von Hilfsflüssigkeiten der hier betroffenen Art ist jedoch nicht darauf beschränkt. In Betracht kommen insbesondere auch die Gebiete der Spotting Fluids, Spacer, Hilfsflüssigkeiten für Workover und Stimulierung und für das Fracturing.

Die Erfindung geht dabei insbesondere von der Aufgabe aus, die ökologische Verträglichkeit dieser heute weltweit in großtechnischem Einsatz befindlichen Hilfsmittel dadurch substantiell zu beeinflussen, daß ausgewählte und insbesondere ökologisch unbedenkliche Emulgatortypen zum Einsatz kommen. Die Erfindung will in ihrer bevorzugten Ausführungsform diese biologisch unbedenklichen Emulgatoren gleichzeitig mit Ölphasen erhöhter Umweltverträglichkeit und insbesondere biologischer Abbaubarkeit verwenden.

Zum Stand der Technik

Auf dem Gebiet flüssiger Spülsysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringen des abgelösten Bohrkleins haben heute die sogenannten Invert-Bohrspülschlämme hervorragende Bedeutung, die auf der Basis von W/O-Emulsionen eine disperse wäßrige Phase in der geschlossenen Ölphase enthalten. Der Gehalt an disperser wäßriger Phase liegt üblicherweise im Bereich von etwa 5 bis 50 Gew.-%.

Bekannt sind aber auch Wasser-basierte Bohrspülungen mit einer emulgierten dispersen Ölphase (O/W-Typ), deren Ölgehalt von einigen Prozent bis etwa 50 Gew.-% reichen kann. O/W-Emulsionsspülungen dieser Art zeigen eine Reihe beträchtlicher Vorteile gegenüber rein Wasserbasierten Spülungstypen.

Zur Stabilisierung der jeweils gewählten Dispersionsform bedarf es des Einsatzes entsprechender Emulgatoren entweder vom W/O-Typ (Invert-Spülungen) bzw. vom O/W-Typ (Emulsionsspülungen). Zur einschlägigen Fachliteratur wird beispielsweise verwiesen auf G. R. Gray, H.C.H. Darley "Composition in Properties of Oil Well Drilling Fluids" 4. Auflage, Gulf Publishing Co., Houston London, 1981 insbesondere Seiten 51, 64 und 320 ff.

Die Ölphasen von Bohrspülungen der hier geschilderten Art und vergleichsweise aufgebauten anderen Bohrlochbehandlungsmitteln werden in der Praxis heute nahezu ausschließlich durch Mineralölfraktionen gebildet. Damit ist eine nicht unbeträchtliche Belastung der Umwelt verbunden, wenn beispielsweise die Bohrschlämme unmittelbar oder über das erbohrte Gestein in die Umwelt gelangen. Mineralöle sind nur schwer und anaerob praktisch nicht abbaubar und damit als langfristige Verschmutzung anzusehen. Wenn diese Ölphasen auch als der Hauptbestandteil oder wenigstens substantieller Anteil der Bohrspülung für ökologische Überlegungen ein wichtiger Ansatzpunkt sind, so muß doch auch den anderen Komponenten solcher Mehrstoffgemische entsprechende Aufmerksamkeit gewidmet werden. Besondere Bedeutung kommt hier den Emulgatoren zu. Bestimmungsgemäß sind Verbindungen dieser Art schon in geringer Konzentration hochaktive Wirkstoffe, die bekanntlich zur intensiven Interaktion mit dem pflanzlichen oder tierischen Organismus befähigt sind.

Die Aufgabe der Erfindung

Die vorliegende Erfindung geht von der Aufgabe aus, Arbeitsmittel der beschriebenen Art auf Basis von geschlossenen oder dispersen Ölphasen in Abmischung mit wäßrigen Phasen unter Berücksichtigung ihrer ökologischen Verträglichkeit substantiell gegenüber heute üblichen Arbeitsmitteln dieser Art zu verbessern. Die Erfindung will dabei insbesondere für das hier betroffene Einsatzgebiet Emulgatoren bzw. Emulgatorkomponenten vorschlagen, die an sich bekannt und dabei als in hohem Maße umweltverträglich beschrieben sind, für das hier betroffene Arbeitsgebiet aber noch keine Verwendung gefunden haben. In der bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sollen diese umweltverträglichen Emulgatoren vom W/O-Typ bzw. vom O/W-Typ zusammen mit Öl/Wasser-Phasen zum Einsatz kommen, in denen die Ölphasen ihrerseits erhöhte ökologische Verträglichkeit besitzen und insbesondere durch natürliche Abbaumechanismen umweltschonend abgebaut werden können.

Zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe

Zur Lösung der ersten Teilaufgabe schlägt die Erfindung vor, als ökologisch verträgliche bzw. unbedenkliche Verbindungen mit Emulgatorwirkung an sich bekannte oberflächenaktive Alkylglycosidverbindungen einzusetzen, die bekanntlich je nach ihrer Konstitution und der Interaktion mit dem umgebenden System als W/O-Emulgatoren oder als O/W-Emulgatoren einzustufen sind.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung oberflächenaktiver Alkylglycosidverbindungen als ökologisch verträgliche Emulgatoren vom W/O-Typ und/oder O/W-Typ in fließ- und pumpfähigen Bohrspülungen oder anderen fließfähigen Bohrlochbehandlungsmitteln, die zusammen mit einer wäßrigen Phase eine geschlossene oder disperse Ölphase aufweisen und für die umweltschonende Erschließung biologischer Lagerstätten, beispielsweise von Erdölbzw. Erdgasvorkommen geeignet sind.

Besondere Bedeutung haben in diesem Zusammenhang entsprechende Invert-Bohrspülungen, die in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren übliche weitere Hilfsstoffe, wie Verdickungsmittel, fluid-loss-Additive, Beschwerungsmittel, lösliche Salze und/oder Alkalireserven enthalten. Erfindungsgemäß ist in dieser Ausführungsform der Einsatz von oberflächenaktiven Alkylglycosidverbindungen vom W/O-Typ als Emulgator oder wenigstens Bestandteil eines ökologisch verträglichen Emulgatorsystems vorgesehen.

Bevorzugt werden dabei diese Emulgatoren auf Basis oberflächenaktiver Alkylglycosidverbindungen zusammen mit umweltverträglichen Esterölen, oleophilen Alkoholen und/oder entsprechenden Ethern als geschlossene bzw. disperse Ölphase eingesetzt. Zu verweisen ist hier insbesondere auf einschlägige Entwicklungen der Anmelderin, die in einer größeren Zahl älterer Patentanmeldungen Vorschläge zum Austausch der bisher üblichen ökologisch verträgliche leicht Mineralölfraktionen gegen Ölphasen beschreibt. Dabei werden unterschiedliche Typen von Austauschölen dargestellt, die auch in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Es handelt sich hierbei um ausgewählte oleophile Monocarbonsäureester, ausgewählte Polycarbonsäureester, um weitgehend wasserunlösliche und unter Arbeitsbedingungen fließfähige Alkohole, um entsprechende Ether sowie um ausgewählte Kohlensäureester. Summarisch wird hier verwiesen auf die älteren Anmeldungen P 38 42 659.5 (D 8523), P 38 42 703.6 (D 8524), P 39 07 391.2 (D 8506), P 39 07 392.0 (D 8607), P 39 03 785.1 (D 8543), P 39 03 784.3 (D 8549), P 39 11 238.1 (D 8511), P 39 11 299.3 (D 8539), P 40 18 228.2 (D 9167) und P 40 19 266.0 (D 9185). Alle hier genannten älteren Anmeidungen betreffen das Gebiet Öl-basierter Bohrspülsysteme, insbesondere vom W/O-Inverttyp. Wasser-basierte Emulsionsspülungen unter Verwendung von diesen Ölphasen erhöhter Abbaubarkeit werden beschrieben in den älteren Anmeldungen P 39 15 876.4 (D 8704), P 39 15 875.6 (D 8705), P 39 16 550.7 (D 8714) und den bereits genannten Anmeldungen P 40 18 228.2 (D 9167) und P 40 19 266.0 (D 9185).

In ihrer wichtigstens Ausführungsform erfaßt die Erfindung die gemeinsame Verwendung der zuvor geschilderten Emulgatoren aus der Klasse der oberflächenaktiven Alkylglycosidverbindungen zusammen mit dispersen oder geschlossenen Ölphasen der zuletzt geschildert Art. Die Offenbarung der genannten älteren Anmeldungen wird hiermit ausdrücklich zum Geg. 3 and der Erfindungsoffenbarung gemacht.

Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Oberflächenaktive Alkylglycosidverbindungen und ihre Herstellung sind im Stand der Technik ausführlich beschrieben, wobei allerdings bisher das Schwergewicht für ihren Einsatz als O/W-Emulgatoren – beispielsweise im Zusammenhang mit Wasch- und Reinigungsmitteln – gelegt wird. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf die DE-A1 38 33 780 und die darin zitierte Primärliteratur. Ein jüngerer Vorschlag – siehe hierzu DE-A1 37 20 330 – sieht die Mitverwendung von Alkylglycosiden im Rahmen der sogenannten Tertiär-Gewinnung von Erdöl aus entsprechenden Lagerstätten vor.

Wie dort können auch die jetzt für den erfindungsgemäßen Einsatzzweck zu verwendenden Alkylglycosidverbindungen durch die nachfolgende allgemeine Formel (1) charakterisiert werden

R-O-Z_n (I) wobei in dieser Formel R die nachfolgende Bedeutung hat:
Lineares und/oder verzweigtes Alkyl, das gesättigt und/oder olefinisch ungesättigt sein kann und wenigstens 7 C-Atome im Rest R aufweist.
Bevorzugt sind entsprechende Reste R mit 8 bis 22 C-Atomen.

Z steht für einen oder mehrere Reste von Aldosen und/oder Ketosen, wobei hier insbesondere entsprechende Hexose- und/oder Pentose-Einheiten in Betracht kommen.

n charakterisiert die bei der Herstellung in bekannter Weise anfallende statistische Oligomerenverteilung der Reste Z. Zahlenmäßig bedeutet n im Mittel eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1,1 bis etwa 5. Besondere Bedeutung haben Alkylglycosidverbindungen der allgemeinen Formel (1), in denen n einen Zahlenwert im Bereich von etwa 1,2 bis 2,5 bedeutet.

Der Begriff der oberflächenaktiven Alkylglycosidverbindungen wird dabei auch erfindungsgemäß für die entsprechenden Reaktionsprodukte aus Zuckern und monofunktionellen Alkoholen eingesetzt. Als Zuckerkomponenten kommen die als Glykosen bezeichneten Aldosen bzw. Ketosen im weitesten Sinne in Betracht. Genannt seien Glucose, Fructose, Mannose, Galactose, Talose, Gulose, Allose, Altrose, Idose, Arabinose, Xylose, Lyxose und Ribose. Zur Herstellung der Alkylglycosidverbindungen werden wegen ihrer besseren Reaktionsfähigkeit bevorzugt Aldosen verwendet. Unter den Aldosen kommt wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und Verfügbarkeit in technischen Mengen der Glucose besondere Bedeutung zu.

Die zur Acetalisierung eingesetzten monofunktionellen Alkohole sind insbesondere die großtechnisch zugänglichen Tensidalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, wobei native und/oder synthetische Alkohole in Betracht kommen. Native Alkohole werden bekanntlich aus der Hydrierung von Fettsäuren und Fettsäurederivaten erhalten. Charakteristische synthetische Komponenten sind die bekannten Oxoalkohole und/oder Ziegleralkohole. Die Alkohole selbst können gesättigt aber auch insbesondere olefinisch ungesättigt sein. Geradkettigen Alkoholen kommt wegen ihrer besonders raschen und problemlosen Abbaubarkeit wichtige Bedeutung zu. Aber auch verzweigte Alkohole beispielsweise solche von der Art der Oxoalkohole sind als ökologisch verträgliche Komponenten anzusehen und für die Acetalisierung zu Alkylglycosidverbindungen der erfindungsgemäß eingesetzten Art geeignet.

Alkylglycoside sind nicht nur wegen ihrer biologischen Unbedenklichkeit hervorragende Emulgatorkomponenten im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns, als Acetale besitzen sie bekanntlich beträchtliche Alkalistabilität. Bohrlochbehandlungsmittel der hier betroffenen Art, insbesondere Bohrspülungen sind in der Regel unter Mitverwendung von Alkalireserven aufgebaut, beispielsweise um dem Einbruch acider

Reaktanten aus dem erbohrten Gestein entgegenwirken zu können. Diese Alkalistabilität der Alkyiglycosidverbindungen ist ein wesentliches Eiement für ihre Brauchbarkeit im praktischen Einsatz. Gleichzeitig liefern sie – in Abhängigkeit von ihrer speziellen Struktur – hochstabile W/O-Emulsionen oder entsprechend hochstabile O/W-Emulsionen.

Die Einordnung von Emulgatoren in die jeweilige der zuvor genannten Klassen ist in an sich bekannter Weise bedingt durch das Verhältnis der öleophilen Anteile im jeweiligen Molekül zum hydrophilen Molekülanteil. Die Zuordnung kann dabei über den sogenannten HLB-Wert erfolgen, wobei bekanntlich die typischen W/O-Emulgatoren durch vergleichsweise niedrige HLB-Werte – etwa solche im Bereich von 3 bis 11 oder 12 – gekennzeichnet sind, während die klassischen O/W-Emulgatoren den höheren Bereich der HLB-Zahlenwerte besetzen. Auch im hier betroffenen Gebiet der Bohrlochbehandlungsmittel wird von dieser Klassifizierung Gebrauch gemacht, siehe hierzu beispielsweise die eingangs zitierte Literaturstelle Gray, Darley a.a.O. Seite 321.

Die jeweils bevorzugte Funktionsfähigkeit ausgewählter Alkylglycosidverbindungen der allgemeinen Formel (I) leitet sich aus ihren Strukturelementen ab. Der oleophile Molekülanteil wird durch den Rest R dieses Formelbildes geprägt. Der Zuckerrest Z und hier insbesondere seine Oligomerverteilung – dargestellt durch den statistischen Zahlenwert für n – bilden den hydrophilen Molekülanteil. W/O-Emulgatoren dieser Art sind dementsprechend mit ausgeprägt oleophilen Molekülanteilen bei Einschränkung des hydrophilen Molekülanteils gekennzeichnet, umgekehrte Verhältnisse liegen im Fall der typischen O/W-Emulgatoren vor.

Dementsprechend sind für die Stabilisierung von W/O-Emulsionen insbesondere solche Verbindungen der allgemeinen Formel (I) geeignet, die wenigstens anteilsweise und vorzugsweise überwiegend Reste R mit 10 und mehr C-Atomen, vorzugsweise mit wenigstens etwa 12 C-Atomen aufweisen. Alkoholreste dieser Art mit 16 bis 18 C-Atomen können sowohl aus technischen wie aus ökonomischen Gründen besondere Bedeutung haben. Gleichzeitig schränkt sich hier der statistische Mittelwert n für

den üblicherweise vorliegenden Glucoserest auf Werte unterhalb etwa 2,5 und vorzugsweise auf Maximalwerte von etwa 2 ein. n kann in bevorzugten Ausführungsformen im Bereich von etwa 1,2 bis 1,8 liegen.

Typische O/W-Emulgatoren sind andererseits die beispielsweise in der genannten DE-A1 38 33 780 für Wasch- und Reinigungsmittel beschriebenen Alkylglycosidverbindungen, die beispielsweise auf C₁₀₋₁₄-Alkohole zurückgehen. Hier kann der Zahlenwert für n höhere Werte im angegebenen Rahmen erreichen. Es ist allerdings bekannt, daß bei den Alkyloligoglycosiden auf Basis dieser vergleichsweise niedrigeren Alkohole mit etwa 8 bis 14 C-Atomen auch dann hochwirksame O/W-Emulgatoren anfallen, wenn der Zahlenwert von n beispielsweise im Bereich von etwa 1,2 bis 1,5 liegt. Es ist ein Charakteristikum für die Verwendung der Alkylglycosidverbindungen im erfindungsgemäßen Sinne, daß verhältnismäßig leichte Verschiebungen in der Molekülstruktur die Eignung der jeweils betroffenen Komponente(n) beeinflussen können, wobei aber weiterhin charakteristisch ist, daß es gerade im Rahmen der aus herstellungstechnisch interessanten Verbindungen einen relativ breiten Bereich von Verbindungen gibt, die sich als stabilisierende Emulgatoren sowohl in dem Sinne der W/O-Typen als im Sinne der O/W-Typen eignen. Hier wird der jeweils entstehende Emulsionstyp stark mitbestimmt durch die gesamte Zusammensetzung beispielsweise der jeweils betroffenen Bohrspülung bzw. des entsprechenden Bohrschlammes.

Die Emulgatoren auf Alkylglycosidbasis werden in einer bevorzugten Ausführungsform als die wesentlichen Emulsionstyp-bildenden und Emulsionsstabilisierenden Komponenten eingesetzt. Die erfindungsgemäße Lehre erfaßt allerdings auch Mischsysteme, in denen Alkylglycoside mit anderen Emulgatorkomponenten zum Einsatz kommen. Bevorzugt sind diese andere Emulgatorkomponenten ihrerseits ökologisch verträglich, verwiesen sei in auf äitere Anmeldung beispielsweise die Zusammenhang P 40 03 028.8 (D 8158) und die parallele Patentanmeldung ... (D 9222) der Anmelderin, in der ausgewählte Emulgatoren auf Etherbasis bzw. auf Di-Salz-Basis, insbesondere für Öl-basierte Invert-Emulsionen beschrieben sind.

Werden solche Emulgatorengemische eingesetzt, dann bilden in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung die Alkylglycosidverbindungen wenigstens etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens etwa 50 Gew.-% des jeweiligen Emulgatorsystems.

Die Alkylglym-idverbindungen können in Mengen von etwa 0,1 bis 10 Gew. $-\frac{2}{5}$, bezogen auf die Summe der Flüssigphasen Wasser und Öl, Verwendung finden. Bevorzugte Mengen liegen im Bereich von etwa 0,5 bis 5 Gew. $-\frac{2}{5}$ der Emulgatorkomponente, wobei dem Bereich von etwa 1 bis 3 Gew. $-\frac{2}{5}$ des Emulgators – wiederum bezogen auf die Summe von Wasser + Öl – besondere Bedeutung zukommt.

Im Rahmen der bisher bekannten Herstellung von oberflächenaktiven Alkylglycosidverbindungen wird angestrebt, den bei der Acetalisierungsreaktion im Überschuß eingesetzten Alkohol nach Reaktionsende soweit vom Acetalisierungsprodukt abzutrennen, daß bestenfalls wenige Prozent freier Alkohol im Reaktionsgemisch verbleiben. Verwiesen wird auf die entsprechenden Angaben der DE-A1 38 33 780 und die dort dafür beschriebene Methode der Dünnschichtverdampfung zur Alkoholrückgewinnung. Das Arbeiten nach der Erfindung kann auf diese vergleichsweise kostspielige Verfahrensstufe verzichten. Die zur Acetalisierung eingesetzten Alkohole R-OH sind durchweg oleophile Alkoholkomponenten, die im Überschuß und in Abmischung mit dem gebildeten Alkylglycosid vorliegen bzw. dem beabsichtigten Anwendungszweck zugeführt werden können. Gewünschtenfalls kann der überschüssige Alkohol anteilsweise abgetrennt werden, wobei es in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung jedoch vorgesehen ist, die Alkylglycoside zusammen mit wenigstens etwa 50 Mol-% und vorzugsweise zusammen mit wenigstens etwa 100 Moi-% an freiem Alkohol - Moi-% jeweils bezogen auf Alkylglycosidverbindung - zu verwenden. Eine weitere Erleichterung für die wirtschaftliche Herstellung der erfindungsgemäßen Emulg_wren liegt im Verzicht auf die Bleiche der primär anfallenden Reaktionsprodukte, die nach dem druckschriftlichen Stand der Technik zur Herstellung dieser Emulgatorklasse als wesentlicher Verfahrensschritt angesehen wird. Das Herstellungsverfahren für Alkylglycosid enthaltende Wirkstoffgemische im erfindungsgemäßen Sinne kann sich dementsprechend auf die Verfahrensstufe der Acetalisierung – zweckmäßigerweise in Gegenwart von sauren katalysatoren – einschränken. Anschließend wird lediglich der saure Katalysator neutralisiert. Das derart angefallene Reaktionsprodukt kann unmittelbar der technischen Verwertung zugeführt werden.

Als Anbietungsform der Alkylglycoside haben sich insbesondere zwei im wesentlichen wasserfreie Zubereitungsformen bewährt: Einerseits können die Alkylglycoside als Lösungskonzentrate in bevorzugt ökologisch unbedenklichen Ölphasen gelagert und gehandhabt werden. Zum anderen ist es möglich, die Alkylglycoside als Feststoffe – hier insbesondere in Granulatform – einzusetzen. Da die Emulgatorverbindungen als solche bei Normaltemperatur üblicherweise zwar Feststoffe darstellen, gleichwohl aber leicht zu Verklebungen und/oder Verschmierungen neigen, kann es zweckmäßig sein, zur entsprechenden Granulatbildung partikuläre Feststoffe mitzuverwenden. Geeignet sind hier typische Hilfsstoffe der Erdöltechnologie mit partikulärem Feststoffcharakter, beispielsweise Beschwerungsmittel, Salze, Viskositätsbildner und dergleichen oder es können auch inerte Hilfsstoffe mitverwendet werden.

In der eingangs besonders herausgestellten bevorzugten Ausführungsform werden die jeweiligen Ölphasen durch die in den zitierten älteren Anmeldungen der Anmelderin beschriebenen ökologisch verträglichen Esteröle, oleophilen Alkohole und/oder Ether gebildet. Unter Einsatz dieser Mittel betrifft die Erfindung dann die im Temperaturbereich von 5 bis 20 °C fließ- und pumpfähigen Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Bohrspülungen auf Basis

- entweder einer geschlossenen Ölphase, insbesondere in Abmischung mit einer dispersen wäßrigen Phase (W/O-Inverttyp)
- oder einer dispersen Ölphase in einer geschlossenen wäßrigen Phase (O/W-Emulsionstyp)

Die ökologisch verträglichen öle bzw. Ölphasen decken bezüglich ihrer möglichen physikalischen Beschaffenheit einen breiten Bereich ab. Die Erfindung umfaßt einerseits Ölphasen, die auch bei niederen Temperaturen fließ- und pumpfähig sind. Hier liegen insbesondere Vertreter, die für die Herstellung von W/O-Emulsionen geeignet sind. Aber auch hochviskose bis feste Ölphasen bzw. Materialien dieser Art können im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre mitverwendet werden. Beispielhaft sind hier die folgenden Überlegungen:

Für Wasser-basierte O/W-Emulsionsspülungen ist eine hohe Beweglichkeit der dispersen Ölphase nicht erforderlich, gegebenenfalls sogar nicht einmal erwünscht. Beispielsweise zur Sicherstellung guter Schmiereigenschaften können vergleichsweise viskos eingestellte Ölphasen vorteilhaft sein. Eine andere Möglichkeit des Einsatzes hochviskoser oder gar fester ökologisch verträglicher Ölphasen ist dann gegeben, wenn die jeweils im Fertigprodukt betroffene Ölphase nur anteilsweise aus diesen hochviskosen bis festen Vertretern abbaubarer Ester, Alkohole und/oder Ether gebildet wird, die ihrerseits in Abmischung mit vergleichsweise dünnflüssigen Ölen dieser Art vermischt sind.

Einheitlich gilt allerdings für alle erfindungsgemäß zu verwendenden Ölphasen bzw. Ölmischphasen, daß Flammpunkte von wenigstens etwa 100 °C und vorzugsweise Flammpunkte oberhalb etwa 135 °C aus Sicherheitsgründen im Betrieb gefordert werden. Deutlich darüberliegende Werte, insbesondere solche oberhalb 150 °C können besonders zweckmäßig sein. Einheitlich gilt weiterhin für die verschiedenen potentiell Hydrolyse-gefährdeten Ölphasen, die im erfindungsgemäßen Rahmen eingesetzt werden können, daß das Erfordernis der ökologischen Verträglichkeit nicht nur für die Einsatzverbindung, also beispielsweise das jeweils gewählte Esteröl oder Gemisch von Esterölen erfüllt ist, sondern daß auch bei einer partiellen Verseifung im praktischen Einsatz keine toxikologischen und insbesondere keine inhalations-toxikologischen Gefährdungen ausgelöst werden. Es ist im Rahmen der genannten älteren Anmeldungen ausführlich geschildert, daß hier insbesondere verschiedenen Vertreter der Esteröle angesprochen sind, wobei hier wiederum monofunktionellen Alkoholen aus der Esterbildung besondere Bedeutung zukommt. Monofunktionelle Alkohole sind im Vergleich zu polyfunktionellen Alkoholen in ihren niederen Gliedern hochflüchtig, so

daß durch eine Partialhydrolyse hier sekundäre Gefährdungen auftreten könnten. Bevorzugt sind dementsprechend in den Klassen der verschiedenen Esteröle mitverwendete monofunktionelle Alkohole bzw. die entsprechenden Reste dieser Alkohole so gewählt, daß sie im Molekül wenigstens 6 C-Atome, vorzugsweise wenigstens 8 C-Atome besitzen.

Für Invert-Bohrspülungen der erfindungsgemäß betroffenen Art gilt unabhängig von der bestimmten Beschaffenheit der geschlossenen Ölphase, daß sie in bevorzugten Ausführungsformen eine Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von 5 bis 40 lb/100 ft² – jeweils bestimmt bei 50 °C – aufweisen.

Als ökologisch verträgliche und bei niederen Temperaturen gut fließfähige Ölphase haben sich insbesondere Esteröle von Monocarbonsäuren erwiesen, die dann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sich aus wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen ableiten:

- a) Ester aus C₁₋₅-Monocarbonsäuren und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus 1-wertigen Alkoholen wenigstens 6, bevorzugt wenigstens 8 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole bevorzugt 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,
- b) Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 16 C-Atomen, insbesondere Ester entsprechender aliphatisch gesättigter Monocarbonsäuren und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art,
- c) Ester olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit wenigstens 16, insbesondere 16 bis 24 C-Atomen und insbesondere monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen.

Ausgangsmaterialien für die Gewinnung zahlreicher in diese Unterklassen fallenden Monocarbonsäuren, insbesondere höherer Kohlenstoffzahl, sind pflanzliche und/oder tierische Öle. Genannt seien Kokosöl, Palmkernöl und/oder Babassuöl, insbesondere als Einsatzmaterialien für die

Gewinnung von Monocarbonsäuren des überwiegenden Bereichs bis C_{18} und von im wesentlichen gesättigten Komponenten. Pflanzliche Esteröle, insbesondere für olefinisch !- und gegebenenfalls mehrfach ungesättigte Carbonsäuren des Bereichs von C_{16-24} sind beispielsweise Palmöl, Erdnußöl, Rizinusöl, Sonnenblumenöl und insbesondere Rüböl. Aber auch synthetisch \underline{c} vonnene Komponenten sind sowohl auf der Carbonsäureseite als auf der Seite der Alkohole wichtige Strukturelemente für ökologisch verträgliche Ölphasen.

Additive in der Öl-basierten bzw. Wasser-basierten Spülung

**** /#/ U#U/7

Invert-Bohrspülschlämme enthalten üblicherweise zusammen mit der geschlossenen Ölphase die feindisperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 50 Gew.-%. In Wasser-basierten Emulsionsspülungen liegt die disperse Ölphase üblicherweise in Mengen von wenigstens etwa 1 bis 2 Gew.-%, häufig in Mengen von wenigstens etwa 5 Gew.-% bei einer Obergrenze des Ölanteils von etwa 40 bis 50 Gew.-% vor - Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe der unbeschwerten Flüssiganteile Öl/Wasser.

Neben dem Wassergehalt kommen alle für vergleichbare Spülungstypen vorgesehenen Additive in Betracht. Diese Additive können wasserlöslich, öllöslich und/oder wasser- bzw. öldispergierbar sein.

Übliche Additive sind neben den erfindungsgemäß definierten Emulgatoren beispielsweise fluid-loss-Additive, Strukturviskosität aufbauende lösliche und/oder unlösliche Stoffe, Alkalireserven, Mittel zur Inhibierung des unerwünschten Wasseraustausches zwischen erbohrten Formationen – z. B Wasser-quellbare Tone und/oder Salzschichten – und der z. B. Wasser-basierten Spülflüssigkeit, Netzmittel zum besseren Aufziehen der emulgierten Ölphase auf Feststoffoberflächen, z. B. zur Verbesserung der Schmierwirkung, aber auch zur verbesserung des oleophilen Verschlusses freigelegter Gesteinsformationen, bzw. Gesteinsflächen, Biocide, beispielsweise zur Hemmung des bakteriellen Befalls von O/W-Emulsionen und dergleichen. Im einzelnen ist hier auf den einschlägigen Stand der Technik zu verweisen, wie er beispielsweise in der

eingangs zitierten Fachliteratur ausführlich beschrieben wird, siehe hierzu insbesondere Gray und Darley, aao., Kapitel 11, "Drilling Fluid Components". Nur auszugsweise sei dementsprechend zitiert:

Feindisperse Zusatzstoffe zur Eröhung der Spülungsdichte: Weit verbreitet ist das Bariumsulfat (Baryt), aber auch Calciumcarbonat (Calcit) oder das Mischcarbonat von Calcium und Magnesium (Dolomit) finden Verwendung.

Mittel zum Aufbau der Strukturviskosität, die gleichzeitig auch als fluid-loss-Additive wirken: In erster Linie ist hier Bentonit bzw. hydrophobierter Bentonit zu nennen. Für Salzwasserspülungen kommt anderen vergleichbaren Tonen, insbesondere Attapulgit und Sepiolith in der Praxis beträchtliche Bedeutung zu.

Auch der Mitverwendung organischer Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs kann beträchtliche Bedeutung in diesem Zusammenhang zukommen. Zu nennen sind hier insbesondere Stärke oder chemisch modifizierte Stärken, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Guargum, Xanthangum oder auch rein synthetische wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Polymerverbindungen, insbesondere von der Art der hochmolekularen Polyacrylamidverbindungen mit oder ohne anionische bzw. kationische Modifikation.

Verdünner zur Viskositätsregulierung: Die sogenannten Verdünner können organischer oder anorganischer Natur sein, Beispiele für organische Verdünner sind Tannine und/oder Quebracho-Extrakt. Weitere Beispiele hierfür sind Lignit und Lignitderivate, insbesondere Lignosulfonate. Wie zuvor allerdings angegeben, wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung auf die Mitverwendung toxischer Komponenten gerade hier verzichtet, wobei hier in erster Linie die entsprechenden Salze mit toxischen Schwermetallen wie Chrom und/oder Kupfer zu nennen sind. Ein Beispiel für anorganische Verdünner sind Polyphosphatverbindungen.

Den unerwünschten Wasseraustausch mit beispielsweise Tonen inhibierende Zusatzstoffe: In Betracht kommen hier die aus dem Stand der Technik zu öl- und wasserbasierten Bohrspülungen bekannten Zusatzstoffe. Insbesondere handelt es sich dabei um Halogenide und/oder Carbonate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, wobei entsprechenden Kaliumsalzen gegebenenfalls in Kombination mit Kalk besondere Bedeutung zukommen kann.

Verwiesen sei beispielsweise auf die entsprechenden Veröffentlichungen in "Petroleum Engineer International", September 1987, 32 - 40 und "World Oil", November 1983, 93 - 97.

Alkalireserven: In Betracht kommen hier auf das Gesamtverhalten der Spülung abgestimmte anorganische und/oder organische Basen, insbesondere entsprechende basische Salze bzw. Hydroxide von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen sowie organische Basen. Art und Menge dieser basischen Komponenten sind dabei in bekannter Weise so gewählt und aufeinander abgestimmt, daß die Bohrlochbehandlungsmittel auf einen pH-Wert im Bereich von etwa neutral bis mäßig-basisch, insbesondere auf den Bereich von etwa 7,5 bis 11 eingestellt sind.

Die Menge der jeweils eingesetzten Hilfs- und Zusatzstoffe bewegt sich grundsätzlich im üblichen Rahmen und kann damit der zitierten einschlägigen Literatur entnommen werden.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen 1 bis 4 werden unter Einhaltung einer Standardrezeptur für Öl-basierte Bohrspülsysteme vom W/O-Typ entsprechende Bohrspülsysteme zusammengestellt, wobei die geschlossene Ölphase jeweils durch einen ausgewählten oleophilen Carbonsäureester der nachfolgenden Definition gebildet ist:

Estergemisch aus im wesentlichen gesättigten Fettsäuren auf Basis Palmkern und 2-Ethylhexanol, das zum weitaus überwiegenden Teil auf $C_{12/14}$ -Fettsäuren zurückgeht und der folgenden Spezifikation entspricht:

C₈: 3,5 bis 4,5 Gew.-%
C₁₀: 3,5 bis 4,5 Gew.-%
C₁₂: 65 bis 70 Gew.-%
C₁₄: 20 bis 24 Gew.-%
C₁₆: ca. 2 Gew.-%
C₁₈: 0,3 bis 1 Gew.-%

Das Estergemisch liegt als hellgelbe Flüssigkeit mit einem Flammpunkt oberhalb 165 $^{\rm O}$ C und einer Viskosität (Brookfield 20 $^{\rm O}$ C) von 7 bis 9 cp vor.

Am ungealterten und am gealterten Material werden die Viskositätskennwerte wie folgt bestimmt:

Messung der Viskosität bei 50 $^{\rm O}$ C in einem Fann-35-Viskosimeter der Fa. Baroid Drilling Fluids Inc.. Es werden in an sich bekannter Weise bestimmt die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YP) sowie die Gelstärke (Ib/100 ft 2) nach 10 sec. und 10 min.. Bestimmt wird in Beispielen 1 und 2 weiterhin der fluid loss-Wert (HTHP).

Die Alterung der jeweiligen Bohrspülung wird durch Behandlung für den

Zeitraum von 16 h bei 125 $^{\rm O}{\rm C}$ im Autoklaven – im sogenannten Roller- oven – vorgenommen.

Die Bohrspülungssysteme werden gemäß der folgenden Grundrezeptur in an sich bekannter Weise zusammengestellt:

230 ml	Cartonsäureester-Öl
26 ml	Wasser
6 g	organophiler Bentonit (GELTONE der Fa. Baroid Drilling Fluids Inc.)
12 g	organophiler Lignit (DURATONE der Fa. Baroid Drilling Fluids
	inc.)
2 g	Kalk
6 g	Emulgator auf Alkylgiycosid-Basis
3 g	Co-Emulgator auf Basis C ₁₈ -Fettsäure - eingesetzt nur in den
	Beispielen 3 und 4
346 g	Baryt
9,2 g	$CaCl_2 \times 2 H_2O$

Beispiel 1

Als Emulgator auf Alkylglycosid-Basis wird das Kondensationsprödukt aus Glukose und einem C_{16} -Fettalkohol natürlichen Ursprungs (Handelsprodukt "Lorol C_{16} " der Anmelderin) eingesetzt. Die am ungealterten und gealterten Material bestimmten Kennzahlen – wie zuvor angegeben – sind in der nachfolgenden tabellarischen Zusammenfassung aufgeführt.

Ungealtertes	Gealtertes
Material	Material
41	44
14	22
7	18
11	36
	Material 41 14 7

HTHP 3 ml

Beispiel 2

In dem vorliegenden Beispiel wird als Emulgator auf Alkylglycosid-Basis das Umsetzungsprodukt von Glukose mit einem Fettalkoholgemisch natürlichen Ursprungs und der weitaus überwiegenden Kettenlänge von C_{12-14} (Handelsprodukt "Lorol 1214 S" der Anmelderin) verwendet. Die am ungealterten und gealterten Material bestimmten Werte sind wie folgt.

	Ungealtertes Material	Gealtertes
		Material
Plastische Viskosität (PV)	41	42
Fließgrenze (YP)	15	18
Gelstärke (lb/100 ft ²)		
10 sec.	8.	13
10 min.	11	25

HTHP 5 ml

Beispiel 3

Der Ansatz des Beispiels 1 wird wiederholt, zusätzlich wird hier jedoch wie eingangs angegeben ein Co-Emulgator auf Basis C_{18} -Fettsäure mitverwendet. Die am ungealterten und gealterten Material bestimmten Kennwerte sind die folgenden.

	Ungealtertes	Gealtertes	
	Material	Material	_
Plastische Viskosität (PV)	37 [.]	36	
Fließgrenze (YP)	7	8	
Gelstärke (lb/100 ft ²)			
10 sec.	5	6	
10 min.	11 .	5	

Beispiel 4

Es wird der Ansatz des Beispiels 2 wiederholt, jedoch auch hier unter Zusatz des Co-Emulgators auf Basis ${\rm C}_{18}$ -Fettsäure gearbeitet.

Die am ungealterten und gealterten Material bestimmten Kennwerte sind die folgenden.

	Ungealtertes	Gealtertes Material	
	Material		
Plastische Viskosität (PV)	38	35	
Fließgrenze (YP) Gelstärke (lb/100 ft ²)	13	10	
10 sec.	7	5	
10 min.	14	9 .	

Beispiel 5

In dem nachfolgenden Beispiel 5 wird eine Wasser-basierte Emulsionsspülung unter Einsatz eines komplexen oleophilen Polycarbonsäureesters mit Schmiermittelcharakter als disperse Ölphase gemäß der nachfolgenden Arbeitsanleitung hergestellt:

Zunächst wird unter Einsatz von handelsüblichem Bentonit (nicht hydrophobiert) mit Leitungswasser unter Einstellung eines pH-Wertes von 9,2 bis 9,3 mittels Natronlauge eine 6 Gew.-%ige homogenisierte Bentonit-aufschlämmung hergestellt.

Ausgehend von dieser vorgequollenen wäßrigen Bentonitphase werden in aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten – jeweils unter intensiver Durchmischung – die einzelnen Komponenten der Wasser-basierten Ester-öl-Emulsion gemäß der nachfolgenden Rezeptur eingearbeitet:

350 g	6 Gew%ige Bentonitlösung
1,5 g	technische Carboxymethylcellulose niedrig-viskos
	(Relatin U 300 S 9)
35 g	Natriumchlorid
70 g	Komplex-Ester
3 g	Emulgator aus Beispiel 2
219 g	Baryt

Als oleophile Esterölphase wird das Umsetzungsprodukt von Trimethylolpropan (14 Gew.-%), einem handelsüblichen Dimerfettsäuregemisch (24 Gew.-%) und zum Rest Ölsäure eingesetzt. Das Dimerfettsäuregemisch enthält zu 77 Gew.-% Dimersäuren und zum Rest tri- und höhere Polycarbonsäuren - hier Gew.-% bezogen auf das Dimerfettsäuregemisch.

An der so hergestellten O/W-Emulsionsspülung werden Viskositätsbestimmungen wie folgt durchgeführt:

Zunächst wird an der Emulsionsspülung bei Raumtemperatur am ungealterten Material die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YP) sowie die Gelstärke nach 10 sec. und nach 10 min. bestimmt.

Anschließend wird die Emulsionsspülung 16 h bei 90 °C unter statischen Bedingungen gealtert, um den Temperatureinfluß auf die Emulsionsstabilität zu überprüfen. Danach werden erneut die Viskositätswerte bei Raumtemperatur bestimmt.

Im einzelnen gilt:

J	Ungealtertes Material	Gealtertes	
		Material	
Plastische Viskosität (PV)	18	16	
Fließgrenze (YP) Gelstärke (lb/100 ft ²)	101	114	
10 sec.	49	52	
10 min.	50	53	

Patentansprüche

- 1. Verwendung oberflächenaktiver Alkylglycosidverbindungen als ökologisch verträgliche Emulgatoren vom W/O-Typ bzw. O/W-Typ in fließ- und pumpfähigen Bohrspülungen oder anderen fließfähigen Bohrlochmanadlungsmitteln, die zusammen mit einer wäßrigen Phase eine geschlossene oder disperse Ölphase aufweisen und für die umweltschonende Erschließung biologischer Lagerstätten, beispielsweise von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind.
- Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Alkylglycosidverbindungen der Formel

$$R-O-Z_{n} \tag{1}$$

verwendet werden, in der

R lineares und/oder verzweigtes, gesättigtes und/oder ungesättigtes Alkyl mit wenigstens 7 C-Atomen, vorzugsweise mit 8 bis 22 C-Atomen,

Z einen oder mehrere Reste von Aldosen und/oder Ketosen, insbesondere Hexose- und/oder Pentose-Einheiten sowie

n im Mittel eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1,1 bis 5 und insbesondere von etwa 1,2 bis 2,5 bedeuten.

3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß für die Stabilisierung von W/O-Emulsionen mit geschlossener Ölphase Alkylglycosidverbindungen eingesetzt werden, die wenigstens anteilsweise und vorzugsweise überwiegend Reste R aus der allgemeinen Formel (I) mit wenigstens 12 C-Atomen, vorzugsweise mit wenigstens 16 C-Atomen bei gleichzeitiger Einschränkung von n auf Maximalwerte von etwa 2 aufweisen, während für die Stabilisierung von O/W-Emulsionen mit geschlossener wäßriger Phase Alkylglycosidverbindungen der allgemeinen Formel (I) mit C₈₋₁₄-Alkyl für den Rest R und/oder höheren Werten von n bevorzugt sein können.

- 4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylglycosidverbindungen den wenigstens überwiegenden Emulgatoranteil bilden, dabei aber auch zusammen mit anderen, insbesondere biologisch verträglichen W/O- bzw. O/W-Emulgatoren eingesetzt werden können.
- 5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Alkylglycosidverbindungen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von etwa 1 bis 3 Gew.-% Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe von Wasser und Öl eingesetzt werden.
- 6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren auf Alkylglycosidbasis zusammen mit ökologisch verträglichen Ölphasen zum Einsatz kommen, wobei hier Esteröle von Monocarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren mit 1-und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, entsprechende Esteröle der Kohlensäure, oleophile Alkohole und/oder entsprechende Ether bevorzugte Ölphasen sind und dabei insbesondere derart ausgewählt werden, daß im praktischen Einsatz auch unter partieller Esterverseifung keine toxikologischen, insbesondere keine inhalationstoxikologischen Gefährdungen ausgelöst werden.
- 7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylglycosidverbindungen zusammen mit Ölphasen bzw. Ölmischphasen eingesetzt werden, die Flammpunkte von wenigstens etwa 100 °C, vorzugsweise oberhalb etwa 135 °C aufweisen.
- 8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren auf Alkylglycosidbasis in fließ- und pumpfähigen Invert-Systemen mit geschlossener Ölphase zum Einsatz kommen, die Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unterhalb 0 °C, vorzugsweise unterhalb 5 °C aufweisen und dabei im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität nicht über 55 mPas, vorzugsweise nicht über 45 mPas besitzen, während

beim Einsatz der Emulgatoren in O/W-Emulsionen die disperse Ölphase bei $20\,^{\circ}$ C eine Brookfield(RVT)-Viskosität bis etwa 3 Mio. mPas, vorzugsweise bis etwa 1 Mio. mPas besitzen kann.

- 9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ökologisch unbedenkliche Alkylglycosid-Emulgatoren, insbesondere vom W/O-Typ zusammen mit einer Ölphase zum Einsatz kommen, die wenigstens anteilsweise Esteröle von Monocarbonsäuren aus wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen enthält:
 - a) Ester aus C₁₋₅-Monocarbonsäuren und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus 1-wertigen Alkoholen wenigstens 6, bevorzugt wenigstens 8 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole bevorzugt 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,
 - b) Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 16 C-Atomen, insbesondere Ester entsprechender aliphatisch gesättigter Monocarbonsäuren und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art,
 - c) Ester olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit wenigstens 16, insbesondere 16 bis 24 C-Atomen und insbesondere monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen.
- 10. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren auf Alkylglycosid-Basis zusammen mit dem bei ihrer Synthese eingesetzten Alkohol-Überschuß oder wenigstens einem substantiellen Anteil hiervon verwendet werden, wobei der Anteil an freiem Alkohol wenigstens etwa 50 Mol-%, vorzugsweise wenigstens etwa 100 Mol-% bezogen auf Alkylgycosidverbindung ausmachen kann.
- 11. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylglycosidverbindungen in weitgehend wasserfreier Form, z. B. als Lösungskonzentrate in ökologisch unbedenklichen

₹

•

Lösern oder als Feststoffe - hier insbesondere in Granulatform und dabei gewünschtenfalls in Abmischung mit partikulären Feststoffen - zum Einsatz kommen.

- 12. Invert-Bohrspülungen, die für eine umweltfreundliche Erschließung von geologischen Vorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren und üblichen weiteren Hilfsstoffen, beispielsweise Verdikkungsmitteln, fluid-loss-Additiven, Beschwerungsmitteln, wasserlöslichen Salzen und Alkalireserven enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusammen mit einer ökologisch verträglichen geschlossenen Ölphase oberflächenaktive Alkylglycosidverbindungen der allgemeinen Formel (I) als Emulgator bzw. Emulgatorbestandteil enthalten.
- 13. Invert-Bohrspülungen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als ökologisch verträgliche geschlossene Ölphase Esteröle, oleophile Alkohole und/oder entsprechender Ether enthält.
- 14. Invert-Bohrspülungen nach Ansprüchen 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von etwa 5 bis 40 lb/100 ft² jeweils bestimmt bei 50 °C aufweisen.
- 15. Invert-Bohrspülungen nach Ansprüchen 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Mitverwendung von Esterölen in der geschlossenen Ölphase, insbesondere entsprechender Ester von Monocarbonsäuren, von Polycarbonsäuren und/oder der Kohlensäure, diese Esteröle wenigstens etwa ein Drittel, vorzugsweise aber den überwiegenden Anteil dieser ökologisch verträglichen Ölphase ausmachen.
- 16. Invert-Bohrspülungen nach Ansprüchen 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ihr disperser Wasseranteil etwa 5 bis 50 Gew.-%,

bevorzugt etwa 10 bis 30 Gew.- \S ausmacht und insbesondere Salze von der Art CaCl $_2$ und/oder KCl gelöst enthält.

17. Invert-Bohrspülungen nach Ansprüchen 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase des Invert-Schlammes im Temperaturbereich von 0 bis 5 OC eine Brookfield(RVT)-Viskosität unterhalb 50 mPas, vorzugsweise nicht über 40 mPas aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/01396

	SIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several cla					
ı	g to International Patent Classification (IPC) or to both	National Classification and IPC				
Int.		B01F17/56				
II. FIELD	S SEARCHED					
Classificati	Ion System	mentation Searched 7				
Cidsonical	ion system	Classification Symbols				
Int. (015					
THE.						
		er than Minimum Documentation into are included in the Fields Searched *				
	UMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of Document, 11 with Indication, where a	appropriate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 13			
X Y	GB, A, 2 206 145 (HULS) 29 D see page 5, line 28 - page 6 claims 1-14		1-4 1-4			
Y	US, A, 4 528 106 (M.A.GROLIT see column 1, line 6 - line see column 2, line 56 - line	10	1			
Y	EP, A, 70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19 January 1983 see page 1, line 4 - line 9 see page 2, line 1 - line 34 see page 12, line 30 - page 13, line 4; claims 1-23					
		./.				
* Special categories of cited documents: 10 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(e) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "4" document member of the same patent family						
	FICATION					
	Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Sea	rch Report			
	September 1991 (12.09.91)		24.09.91)			
	International Searching Authority Signature of Authorized Officer					
EUROPEAN PATENT OFFICE						

	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SH Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
ategory •	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the research passages	1
v n	ED 3 206 620 (HENWET) 12 Contombon 1000	1,6-9
Y,P	EP, A, 386 638 (HENKEL) 12 September 1990 see page 3, line 8 - line 49	1,0-3
ĺ	see page 6, line 52 - page 7, line 1	
	see claims 1,23	
~-	· —	
Y	EP, A, 374 671 (HENKEL) 27 June 1990	1,6-9
	see page 3, line 29 - line 57	
	see page 4, line 19 - line 57	
	see page 7, line 17 - line 25 see claims 1,16	
	See Clamis 1,10	
İ		
İ		
-		
		1
-		
ļ		
!		
:		
:		
i		
1		
:		
Ì		
1		
ĺ		
į		
i		
İ		
İ		
l		1

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9101396 49577 SA

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

12/09/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publicatio date
GB-A-2206145	29-12-88	DE-A- 3720 US-A- 4985	
US-A-4528106	09-07-85	None	
EP-A-70074	19-01-83	AU-B- 556 AU-A- 8591 CA-A- 1180 DE-A- 3278 EP-A,B 0070 EP-A,B 0070 EP-A,B 0070 JP-A- 58104 US-A- 4565 US-A- 4663	482 19-01-84 973 15-01-85 670 21-07-88 075 19-01-83 076 19-01-83 077 19-01-83 625 22-06-83 647 21-01-86
EP-A-386638	12-09-90	DE-A- 3907: AU-A- 5182: WO-A- 90100	390 09-10-90
EP-A-374671	27-06-90	DE-A- 38426 AU-A- 46553 CA-A- 20066 WO-A- 90069	189 10-07-90 010 19-06-90

Nach der Internationaler Patentikantifikation (PC) oder mach for nationaler Kinstifikation und der UPC Int. K1. 5 CO9K7/06; CO9K7/02; 801F17/56 ERECHERCHIERTE SACHGERIETE Recherchierte Mindestpriftstoff 7 Kinstifikationasystem Int. K1. 5 CO9K; E21B; B01F Recherchierte aicht zum Mindestpriftstoff gebörende Veröffentlichungen, nowekt diese under die recherchierten Buchgebiete fallen 8 ERECHERCHIERTE SACHGERIETE Recherchierte mindestpriftstoff gebörende Veröffentlichungen, nowekt diese under die recherchierten Buchgebiete fallen 8 Recherchierte mindestpriftstoff gebörende Veröffentlichungen, nowekt diese under die recherchierten Buchgebiete fallen 8 Recherchierte mindestpriftstoff gebörende Veröffentlichungen, nowekt diese under die recherchierten Buchgebiete fallen 8 Recherchierte Mindestpriftstoff veröffentlichungen 10 cm. 10 cm	TION DES AN	MELDUNGSGEGENST/	ANDS (bei mehreren	Klassifikationssymbolen sind alle anzu-	goban) ⁶	
Recharchilerte Mindestpristicut Residential management	nationalen Paten				,	
Recherchierte Mindersprüfstoff 7 Klassifikationaxyshein Int.Kl. 5 COSK; E21B; BOIF Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gebrunde Veröffentlichungen, zoweit diese unter die recherchierten Suchgebiete fallen 8 Recherchierten nicht zum Mindestprüfstoff gebrunde Veröffentlichungen, zoweit diese unter die recherchierten Suchgebiete fallen 8 Recherchierten nicht zum Mindestprüfstoff gebrunde Veröffentlichungen, zoweit diese unter Angabe der maßgebilchen Telle 11 Betr. An Kanzelchanne der Veröffentlichungel 1, zoweit erforderlich unter Angabe der maßgebilchen Telle 11 Siehe Seite 5, Zeile 28 – Seite 6, Zeile 31; Ansprüche 1-14 US, A, 4 528 106 (M. A. GROLITZER) 9. Juli 1985 1 siehe Salte 1, Zeile 6 – Zeile 10 siehe Spalte 2, Zeile 56 – Zeile 68 EP, A, 70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 1-4 siehe Seite 1, Zeile 24 – Zeile 33 siehe Seite 1, Zeile 24 – Zeile 34 siehe Seite 12, Zeile 27 – Zeile 34 siehe Seite 12, Zeile 3 – Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23 **Recondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen in Stand der Technik, effester, stande in Becherchmehreit genanden veröffentlichung beigt werden sollt oder die aus den salten verben in Ercherchmehreit genanden veröffentlichung der aufen sollt ander ander sollt ander sollt ander sollt ander sollt ander sollt ander sollt ander sollt ander sollt ander sollt ander sollt ander sollt berückelt werden, wenn der auf erfolderlichen verben intr. **TV Veröffentlichung, die sock auf diese misternationalen Annadeden verben in Recherchmehreit genanden verben verben intr. **TV Veröffentlichung der aufen sollt ander sollt berückelt werden, wenn die Veröffentlichung der der Veröffentlichung der aufen der Sollt berückelt werden, wenn die Veröffentlichung der Sollt berückelt werden, wenn der Sollt berücken sollt berücken berücken verben, wenn der Veröffentlichung der Sollt berücken berücken verben, wenn der Veröffentlichung der Sollt berücken berücken verben, wenn der Sollt berücken sollt berücken berücken verben, wenn der Veröffentlichung der Sollt						
Recherchierte nicht zum Mindestpröftroff gebörende Veröffentlichungen, zowekt diese unter die recherchierten Sichgedete fallen Recherchierte nicht zum Mindestpröftroff gebörende Veröffentlichungen, zowekt diese unter die recherchierten Sichgedete fallen Recherchierte nicht zum Mindestpröftroff gebörende Veröffentlichungen, zowekt diese unter Abgabe der maßgeblichen Teile Recherchierte nicht zum Mindestpröftroff gebörende Veröffentlichungen, zowekt diese unter Abgabe der maßgeblichen Teile Recherchierten Sichgedete fallen Rech	HERTE SACHG	:FRIETE				
Int.K1. 5 CO9K; E21B; B01F Recherchierte nicht zum Mindestprifritoff gebörende Veröffentlichungen, noweit diese unter die recherchierten Sichgebiete fallen Int. ENSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN Art.* Kenszeichnung der Veröffentlichung GB, A, 2 206 145 (HULS) 29. Dezember 1988 1-4 1-4 1-4 Siehe Seite 5, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 31; Ansprüche 1-14 US, A, 4 528 106 (M.A. GROLITZER) 9. Juli 1985 1 Siehe Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 Siehe Spalte 1, Zeile 66 - Zeile 68 EP, A, 70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 1-4 Siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 9 siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 33 siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 siehe Seite 1, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23 **Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen **P Veröffentlichung, die geben der in der derbeite in Instalten **Tott der der der der der der der der der der			Recherchierter M	indestariifstoff ⁷		
III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN* Art.* Kemzatchang der Veröffentlichung 11, soweit erforderlich unter Aagsbeider fallen* GB, A, 2 206 145 (HULS) 29. Dezember 1988 1-4 siehe Seite 5, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 31; Ansprüche 1-14 US, A, 4 528 106 (M.A. GROLITZER) 9. Juli 1985 1 siehe Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 siehe Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 68 EP, A, 70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 1-4 siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 3 siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 3 siehe Seite 1, Zeile 3 - Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23 **Bescadere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungem** "*Bescadere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungem** "*Bescadere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungem** "*P Veröffentlichung, die so den sich sein stemanschen ist "To veröffentlichung, die posite in, dene Procitistangender fentlichungsgebaten siter anset ein Ercherchenbericht genannten Veröffentlichung gibes der ein den mitodien Offinabrung, dies Ausstallung oder andere Maßenkinsen berächt un, den proginge in den mitodien Offinabrung, dies Ausstallung oder andere Maßenkinsen berächt un, den gener ein Ercherchenbericht genannten Veröffentlichung gibes dem ein erne herbeit genannten Veröffentlichung gibes dem ein erne herbeit genannten Veröffentlichung gibes dem ein Ercherchenbericht genannten Veröffentlichung gibes dem ein erne herbeit dem genannten Veröffentlichung gibes dem ein erne herbeit dem genannten Veröffentlichung gibes dem ein erne herbeit dem genannten Veröffentlichung gibes dem verhalten gibes der verhalten genannten Veröffentlichung gibes dem verhalten gibes dem verhalten gibes dem verhalten gibes dem verhalten gibes dem verhalten gibes dem verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes der verhalten gibes d	isytem					
III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN Art.* Kemzeichaung der Veröffentlichung 11, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Tella 12 X GB, A, 2 206 145 (HULS) 29. Dezember 1988 1-4 1-4 Siehe Seite 5, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 31; Ansprüche 1-14 Y US, A, 4 528 106 (M. A. GROLITZER) 9. Juli 1985 siehe Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 siehe Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 68 Y EP, A, 70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 1-4 siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 9 siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 siehe Seite 1, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23 **Besondere Kategorien von angegebenen Veröfentlichungen 10: "A' Veröffentlichung, die den ullegeweinen Stund der Technik derlater, ker nicht als besodere bedeutsam annashen ist "Et ülteren Dokument, das jedoch ert ann oder nach dem internationalen werden in Kocherchenbericht greichte Seite 2, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; An sprüche 1-23 **Veröffentlichung, die gesigbet ist, einen Prioritistangen unsach der internationalen besteht veröfentlicht werden seine Seite 2, Zeile 30: "V veröffentlichung, die gesigbet ist, einen Prioritistangen bezeit veröfentlichung der andere Maßenhanen bezieht "V veröffentlichung, die pesigbet ist, einen Frioritistanten weröffentlicht werden seine Seite 2 (Prioritistanten veröffentlichtung der Natural versieht veröfentlichtung der andere Maßenhanen keinel veröfentlichtung der andere Maßenhanen keinel veröfentlichtung der andere Maßenhanen keinel veröfentlichtung der Seite seiner informationalen Annaddel- "V veröffentlichung, die veröfentlichtung der andere Maßenhanen keinel veröfentlichtung der Seite seiner inch und der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfentlichung der Veröfen	5	С09К ;				
Art.* Kamazaichanang der Veröffentlichung 11., soweit erforderlich unter Angabe der maßgeshichen Teile 12 GB,A, 2 206 145 (HULS) 29. Dezember 1988 1-4 siehe Seite 5, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 31; Ansprüche 1-14 Y US,A, 4 528 106 (M.A.GROLITZER) 9. Juli 1985 siehe Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 siehe Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 68 EP,A,70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 3 siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 34 siehe Seite 1, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23 **Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik defalsers, aber alcht als besonders bedeutzen annischen ist Tr. Vertöfentlichung, die solch erst an oder and hem internationalen Annedelskisten veröffentlich worden ist TV. Veröffentlichung, die solch erst an oder and hem internationalen Annedelskisten veröffentlich worden ist TV. Veröffentlichung, die solch maf die and selben internationalen Annedelskisten veröffentlich werden internationalen Annedelskisten veröffentlich werden internationalen besteht veröffentlich der geben zu fassen, oder durch die das Veröfentlichung, die solch naf dies mit deltche Offenbarung, die Anterderbarbeit veröffentlichung, die solch auf die solch veröffentlichung zeinzelen besteht werden der gesche mit (weis ausgehört) "V Veröffentlichung, die vor dem internationalen Annedelsein werden internationalen Annedelsein werden internationalen Annedelsein werden internationalen Annedelsein werden internationalen Annedelsein werden internationalen Recherchen bericht werden der internationalen Recherchen bericht werden der veröffentlichung zeinzelen bericht wird und diese Verbindun, der der mehreren anderen Verbindung gebracht wird und diese Verbindun gene Fachman mehrlegen ist verbindung gebracht wird und diese Verbindung zeinzelen werden und diese Verbindung zeinzelen werden und diese Verbindung zeinzelen und diese Verbindung zeinzelen und diese Verbindung zeinzelen und diese Verbindung zeinzelen und diese Verbindung zeinzelen und diese Ver						
Art.* Kamzeichnung der Veröffentlichung 11, soweit erforderlich unter Angebe der maßgeblichen Telle 12 GB, A, 2 206 145 (HULS) 29. Dezember 1988 1-4 siehe Seite 5, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 31; Ansprüche 1-14 Y US, A, 4 528 106 (M. A. GROLITZER) 9. Juli 1985 siehe Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 siehe Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 68 EP, A, 70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 33 siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 siehe Seite 12, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23 **Bescodere Kategories von angegebenen Veröffentlichungem 10: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik defalsert, aber nicht als besoders bedeutsam anzinsehn ist veröfentlichungen der Seite 12, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23 **To Spätzere Veröffentlichung, die nach dem internationalem Anzeidedstrim veröffentlichung meinen Benutzung, dien Ausderlich worden 12 unseren 1991 **Yeröffentlichung, die seine mitselliche Orfenbarung, den Benutzung, dien Ausderlichung meiner Benutzung, dien Auszeilung oder andere Maßenkanen berückt 2000 verfentlichung ist sich surf eine mitselliche Orfenbarung, den Benutzung, dien Auszeilung oder andere Maßenkanen berückt 2000 verfentlichung, die seine Packentung die benatze der Germannen vor der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfentlichung 2000 verfentlichung zu der Schalben 2000 verfen						
Art.* Kamzeichnung der Veröffentlichung 11, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeskichen Teile 12 GB,A, 2 206 145 (HULS) 29. Dezember 1988 1-4 1-4 Siehe Seite 5, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 31; Ansprüche 1-14 Y US,A, 4 528 106 (M.A.GROLITZER) 9. Juli 1985 Siehe Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 Siehe Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 68 EP,A,70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 Siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 33 Siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 Siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 Siehe Seite 12, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23 **Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungem 10: **A veröffentlichung, die den allegemeinen Stand der Technik sefalsers, aber nicht als besonders bedeutzen anzischen ist veröffentlichung, die soch erst an oder and hen internationalen Anneldedstim veröffentlichung meinem Stand der Technik sefalsers, aber nicht als besonders bedeutzen seinstehen ist veröffentlichung, die soch erst an oder and erst haben veröffentlichung der der haben bestäten veröffentlichung der der haben bestäten veröffentlichung meinem Stand der Technik person veröffentlichung, die soch met an oder auf erfündertscher Kate veröffentlichung, die nach dem internationalen kanneldedstim veröffentlichung der der hir zugrundellegenden Theorie straggeben ist "X" Veröffentlichung, die soch met eine mitotliche Orienbarung, der Annelde singen eine Technik von der der in zugrundellegenden Theorie straggeben ist "X" Veröffentlichung, die benatze der bestander Bedeutzung, die Nachtlichung meiner Fachnan enheltigen die veröffentlichung meiner Fachnan nehelte wird und diese Verbindun gener Fachnan neheltigen ist "X" Veröffentlichung der der internationalen Recherchen berichts "Absendedatum der internationalen Recherchen berichts "Absendedatum der internationalen Recherchen berichts "Absendedatum der internationalen Recherchen berichts "Absendedatum der internationalen Recherchen berichts "Absendedatum der internationalen Recherchen berichts "Absendedatum der internationalen Recherchen berichts "Abse	GIGE VEROFF	ENTI ICHUNGEN 9				
GB,A, 2 206 145 (HULS) 29. Dezember 1988 1-4 stehe Seite 5, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 31; Ansprüche 1-14 Y US,A, 4 528 106 (M.A. GROLITZER) 9. Juli 1985 stehe Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 stehe Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 68 EP,A,70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 stehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 9 stehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 33 stehe Seite 2, Zeile 1 - Zeile 34 stehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 34 stehe Seite 12, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23 **Bescodere Kategories von angegebenen Veröffentlichungem 10: "A" Veröffentlichung, die dem allemenisen Stand der Technik defisiert, aber nicht als besooderer bedeutsam anzuseben ist Tu. Veröffentlichung abeiger bedeutsam nanzuseben ist Tu. Veröffentlichung seinspehen ist dien Prioritätsanspruch zweidelst werden zeil oder die aus diesen anzeren besooderen Grandern im Racherchnebericht genanten Veröffentlichung beiegt werden zeil oder die aus diesen anzeren besooderen Grandern im Racherchnebericht genanten Veröffentlichung die sich auf eine mitselliche Offenberung, eine Beutzung, siehe Auszeilung gede nacher Mäßnahmen besteht "Veröffentlichung, die sode angegeben ist (vie ausgehörn) ist verhäuden geberacht wird und diese Veröffentlichung mieser bezustung, siehe Auszeilung gede nacher Mäßnahmen besteht "Veröffentlichung, die sode mit ernationalen Anneidedetzung, aber nach dem beauszeruchten Prioritätsdatum veröffent- Tätiglich ung mieser Selentung, die benatzt er Schlausstelling der andere Mäßnahmen besteht "Veröffentlichung, die sode mit ernationalen Anneidedetzung, aber nach dem beauszeruchten Prioritätsdatum veröffent- Tätiglich ung mieser Selentung, die Auszeilung geden zu der her der Schlausstelling der andere Mäßnahmen besteht "Veröffentlichung, die gehon ist ein mitsellichung mieser Schlausstelling der andere Mäßnahmen besteht "Veröffentlichung, die gehon ist ein mitsellichung mieser Schlausstelling der anne mitselling werden zeil der Schlausstelling der anne mitselling werden zeil der Schlausstelling der anne mitsellen der Schl				- Aneshe dar maßesblichen Teile 12	Betr. Anspruch Nr. 13	
Siehe Seite 5, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 31; Ansprüche 1-14 V US,A,4 528 106 (M.A.GROLITZER) 9. Juli 1985 Siehe Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 Siehe Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 68 V EP,A,70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 Siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 9 Siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 Siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 34 Siehe Seite 12, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23 **A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik deffallent, aber allott als besonders bedeutstan anzuseben ist zusen, der an oder nach dem internationalen Anneddeatum weröffentlich worden ist 7.**Veröffentlichung, die geeignet ist, deben Prioritätsanspruch zweifentlichung, ie zweifentlichung deser der in zeine der der in zeine der der in zeine der der der der der zweifentlich zweifentlich zweifentlich zweifentlich zweifentlich zweifen zu lassen, oder der und zweifentlich			Mt Withaman	Action on many		
Ansprüche 1-14 US, A, 4 528 106 (M.A. GROLITZER) 9. Juli 1985 siehe Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 siehe Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 68 EP, A, 70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 9 siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 siehe Seite 2, Zeile 1 - Zeile 34 siehe Seite 12, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23 *Besondere Kategoriea von angegebenen Veröffentlichungen 10: "A" Veröffentlichung, die den allgemeisen Stand der Technik deffalert, aber aicht als besonders bedeutsan anzusehen ist "Y veröffentlichung, die gedoch erst am oder anch dem internationalem Anneldedatum veröffentlicht worden ist "Veröffentlichung beiegt werden zul assen, oder durch die das Veröfentlichung beiegt werden zul eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezonderen Egroffentlichung beiegt werden zul die der die zur diese Erffindung kann icht als som oder auf erfünderischer zur die benappte betracht zur, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beansprüchten besonderen Ergund angegeben ist veröffentlichung wie betrachtet werden, wem die Veröffentlichung mich als som oder auf erfünderischer Züglich und veröffentlichung micht als som oder auf erfünderischer zur der dem internationalen Anneldedist "X" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, die veröffentlichung micht als som oder auf erfünderischer Züglich und die der Zeile 20 veröffentlichung won besonderer Bedeutung; die beansprüchten ist der Anschlüsses der internationalen Anneldedistum veröffentlichung micht als som oder auf erfünderischer Züglich und die der Zeile 20 veröffentlichung und nicht als som oder auf erfünderischer Zeile berühnt zur der der zeiner auf der Zeile 20 veröffentlichung und nicht als som oder auf erfünderischer Zeile berühnt zur der den zur der Zeile der Zeile 20 veröffentlichung und nicht als som oder auf erfünderischer Zeile berühnt zur der der Zeile 20 veröffentli	GB,A,2	206 145 (HULS)) 29. Dezem	ber 1988	• ·	
siehe Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 siehe Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 68 EP,A,70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 9 siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 siehe Seite 2, Zeile 1 - Zeile 34 siehe Seite 12, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23 / *Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 10: An sprüche 1-23 / *Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 10: An sprüche 1-23 / *Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 10: An sprüche 1-23 / *T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anneidestatun veröffentlicht worden ist "T Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätzanspruch zweifelnaft erscheiben zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungen diese prioritätellichung dem Patentians der der ihr zugrundeliegenden Prioritätzen zu der seinen angegeben ist (vie angehörter) *Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätzanspruch zu der der ihr zugrundeliegenden Prioritätzen zu der seinen angehen ist (vie angehörten) *Veröffentlichung die sich auf eine mitmeliche Offenbarung, eine Benutung, die sich auf eine mitmelichen Offenbarung, eine Benutung, die Ausstellung oder andere Maßenhaben bezieht *Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anneidestum, aber nach dem beanspruchten Prioritätzdatum veröffentlichung von besonderen Bedeutung; die beansprichten der einer mannen anderen Veröffentlichung einer Benutung, die Mitglied derselben Patentfamilie in Verstandung gebracht wird und diese Verbindung einer Veröffentlichung einer Benutung die zu der manner manderen Veröffentlichung einer Benutung die zu der manner anderen Veröffentlichung einer Benutung die zu der manner manderen Veröffentlichung einer Benutung die zu der manner manderen Veröffentlichung einer Patentian angegeben ist ("A" Veröffentlichung einer Benutung die zu der manner manderen Veröffentlichung einer mannen anderen Veröffentlichung einer Benutung die zu der manner manderen Veröffentlichung einer Patentian angegeben ist			28 - Seite	6, Zeile 31;		
Siehe Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 68 EP, A, 70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 9 siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 siehe Seite 2, Zeile 1 - Zeile 34 siehe Seite 12, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; An sprüche 1-23 "Besondere Kategories von angegebenen Veröffentlichungen 10: "A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik defiahert, aber alcht als besonders bedeutsan annuehen ist der faner, aber alcht als besonders bedeutsan annuehen ist veröffentlichung, die posignet ist, einer Prioritätsanspruch zweifenaft erscheinen zus jassen, oder durch die das Veröffentlichung, die gesignet ist, einer Prioritätsanspruch zweifenaft erscheinen zus jassen, oder durch die das Veröffentlichung, die gesignet ist, einer Prioritätsanspruch zweifenaft erscheinen zus jassen, oder durch die das Veröffentlichung, die gesignet ist, einer Prioritätsanspruch zweifenaft erscheinen zus jassen, oder durch die das Veröffentlichung, die gesignet ist, einer Prioritätsanspruch zweifenaft erscheinen zus jassen, oder durch die das Veröffentlichung, die seich auf eine münstliche Offenbarung, eine Beautzung, die sich auf eine münstliche Offenbarung, eine Beautzung, die vor dem internationalen Anneldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichung neiner mehren Veröffentlichung dies zweinen Bezieht "Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anneldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichung der andere Mehren zweinen zu der der mehren zweinen zu der der mehren zweinen zu der der mehren zweinen zu der der der zweinen zu der zweinen zu der fertinding gehracht wird und diese Verbindung ehracht wird und diese Verbindung einer Recherchenberichts "	US,A,4	528 106 (M.A.(GROLITZER)	9. Juli 1985	1	
Siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 siehe Seite 2, Zeile 1 - Zeile 34 siehe Seite 2, Zeile 1 - Zeile 34 siehe Seite 12, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik defialert, aber nicht als besonders bedeutstam anzusaben ist tionalen Anmeddedatum veröffentlicht worden ist tonalen Anmeddedatum veröffentlicht worden ist tweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichtungsdatum einer anderen im Racherchenbenischte grannten Veröffentlichung die sich auf eine mindliche Offenberung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeddeditum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichung dieseren Bedeutung die beanspruchten bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeddeditum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamille in Verbiedung gebracht wird und diese Verbiedung in Pachaman nahellegend ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamille in Verbiedung gebracht wird und diese Verbiedung mieser gerie in Verbiedung gebracht wird und diese Verbiedung dieser der menneren anderen Veröffentlichungen dieser gerie in Verbiedung gebracht wird und diese Verbiedung dieser der menneren anderen Veröffentlichungen dieser gerie in Verbiedung gebracht wird und diese Verbiedung dieser der menneren anderen Veröffentlichungen dieser gerie in Verbiedung gebracht wird und diese Verbiedung dieser der menneren anderen Veröffentlichungen dieser gerie in Verbiedung gebracht wird und diese Verbiedung dieser der menneren anderen Veröffentlichungen dieser gerie in Verbiedung gebracht wird und diese Verbiedung dieser der menneren anderen Veröffentlichungen dieser gerie in Verbiedung gebracht wird und diese Verbiedung dieser der menneren anderen Veröffentlichungen dieser gerie in Verbiedung gebracht wird und diese Verbiedung dieser gerie in Verbiedung gebracht werden, verm die Veröffentlichu						
"Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 10: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "I" Veröffentlichung, die genignet ist, einen Prioritätsnansuch zweichlahrt erscheinen zu insame, oder durch die das Veröffentlichung, die genignet ist, einen Prioritätsnansuch zweichlahrt erscheinen zu insame, oder durch die das Veröffentlichung, die genignet ist, einen Prioritätsnansuch zweichlahrt erscheinen zu insame, oder durch die das Veröffentlichung site genignet ist, einen Prioritätsnansuch zweichlahrt erscheinen zu insame, oder durch die das Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beansprich Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer keit beruhend betrachtet werden zue den den den bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anneidedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum weröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beansprich Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit ruhen betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung einer Fachmann naheilegend ist "A" Veröffentlichung, die mitternationalen Anneidedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum weröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beansprich vor dem internationalen Anneidedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum weröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beansprich vor dem internationalen Anneidedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum weröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beansprich vor dem internationalen Anneidedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum weröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beansprich vor dem internationalen Anneidedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum weröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beansprich vor dem internationalen Anneidedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beansprich vor dem internationalen Anneidedatum dem dem bezieht vor dem internationalen Bede	siehe S	Seite 1, Zeile	4 - Zeile	9	1-4	
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik deflatert, aber alcht als besonders bedeutsam anzusehen ist "It veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelnatie erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdien mit der Anneidelegenden Prinzieht erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdarun besonderne Grund angegeben ist (wie ausgehunt) "Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anneidedatun, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichung die vorffentlichung mit verständing gebracht wird und diese Verbindung in Pathann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit und her betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung eine Pathann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit zum einer anderen Veröffentlichung mehrer den veröffentlichung die Veröffentlichung die Veröffentlichung die Veröffentlichung dieser oder menreren anderen Veröffentlichung mehrer den veröffentlichung dieser oder menreren anderen Veröffentlichung	siehe S siehe S	Seite 2, Zeile Seite 12, Zeile	1 - Zeile :	34		
"A" Veröffentlichung, die den algemeinen Stand der Technik defiaiert, aber aicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "U" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Priorititsanspruch zweiselhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderem im Recherchmehren in Rec	,			-/		
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeidedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsaltum einer anderem im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderem Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichung des Abschlusses der internationalen Recherche 12. SEPTEMBER 1991 Internationale Recherchenbehörde Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	•		•			
zweifelaaft erscheinen zu jassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenberung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie internationalen Recherche IV. BESCHEINIGUNG Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 12. SEPTEMBER 1991 Internationale Recherchenbehörde Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie internationalen Recherchenberichts Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	t, aber nicht als I Dokument, das je 1 Anmeldedatum 1 ntlichung, die gee	besonders bedeutsam anzus edoch erst am oder nach de veröffentlicht worden ist eignet ist, einen Prioritätsa	sehen ist ess interna- anspruch "	meldedatum oder dem Prioritätsdat ist und mit der Anmeldung nicht k Verständnis des der Erfindung zug oder der ihr zugrundellegenden Tho	tum veröffentlicht worden tollidiert, sondern nur zum grundeliegenden Prinzips sorie angegeben ist	
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldelatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie internationalen Recherche 12. SEPTEMBER 1991 Internationale Recherchenbehörde te Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkelt ruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung einen nicht als auf erfinderischer Tätigkelt ruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung einen oder menterna anderen Veröffentlichung einen Fachmann nahellegend ist veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung die Mitglied derselben Patentfamilie in Veröffentlichung di	ungsdatum einer : Veröffentlichung	anderen im Recherchenberi g belegt werden soll oder di	richt ge- lie aus einem	te Erfindung kann nicht als neu od keit beruhend betrachtet werden	der auf erfinderischer Tätig-	
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist IV. BESCHEINIGUNG Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 12. SEPTEMBER 1991 Internationale Recherchenbehörde Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen einer oder menreren anderen Veröffentlichungen dieser Kate-					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 12. SEPTEMBER 1991 2 4, 19, 91 Internationale Recherchenbehörde Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	er nach dem bear	dem internationalen Anme aspruchten Prioritätsdatum		einen Fachmann nahellegend ist	· ·	
12. SEPTEMBER 1991 2 4, 19, 91 Internationale Recherchenbehörde Unterschrift des bevollmächtigten Bedlemsteten	IGUNG					
Internationale Recherchenbehörde Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	alusses der intern	nationalen Recherche		Absendedatum des internationalen F	Recherchen berichts	
EUROPAISCHES PATENTAMT BOULON A. F. J.		·	iT	_	Bellensteten	
		GIGE VEROFFE GIGE VEROFFE GIGE VEROFFE GENERAL SANDER GRANT STENE SANDER STENE SANDER EP, A, 70 STENE	EXACT SACHGERIETE System 5 CO9K; Recherchierte nicht zum unt GIGE VEROFFENTLICHUNGEN GRA, 2 206 145 (HULS) siehe Seite 5, Zeile Ansprüche 1-14 US, A, 4 528 106 (M.A.C siehe Spalte 1, Zeile siehe Spalte 2, Zeile siehe Spalte 2, Zeile siehe Seite 1, Zeile siehe Seite 1, Zeile siehe Seite 1, Zeile siehe Seite 1, Zeile siehe Seite 1, Zeile siehe Seite 1, Zeile siehe Seite 1, Zeile siehe Seite 1, Zeile siehe Seite 1, Zeile siehe Seite 1, Zeile siehe Seite 1, Zeile siehe Seite 1, Zeile siehe Seite 1, Zeile siehe Seite 1, Zeile siehe Seite 12,	nationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen 5 C09K7/06; C09K7/02; DERTE SACHGERIETE Recherchierte Mitsytem Kingstem K	Racherchiester Mindestrytüstsoff 7 Racherchiester Mindestrytüstsoff 7 Racherchieste nicht zum Mindestrytüstsoff gebörende Veröffentlichungen, soweit dies unter die recherchierten Sachgebiete fallen 8 Racherchieste nicht zum Mindestrytüstsoff gebörende Veröffentlichungen, soweit dies unter die recherchierten Sachgebiete fallen 8 GIGE VEROFFENTLICHUNGEN 9 GEB, A, 2 206 145 (HULS) 29. Dezember 1988 siehe Seite 5, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 31; Ansprüche 1-14 US, A, 4 528 106 (M.A. GROLITZER) 9. Juli 1 1985 siehe Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 siehe Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 68 EP, A, 70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 9 siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 34 siehe Seite 2, Zeile 1 - Zeile 34 siehe Seite 12, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23 -/- Kategorien von angegebonen Veröffentlichungen 10: mildehung, die en anderen in Rocheronbericht gebonen von der durch die dat Veröffentlichung die sich auf dies nicht als werden werden in Rocheronbericht gebonen von der durch die dat Veröffentlichung die sich auf dies nicht als werden werden konten werde	

3

Art °	LAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.	
	÷	·	
,P	EP,A,386 638 (HENKEL) 12. September 1990 siehe Seite 3, Zeile 8 - Zeile 49 siehe Seite 6, Zeile 52 - Seite 7, Zeile 1 siehe Ansprüche 1,23	1,6-9	
Y	EP,A,374 671 (HENKEL) 27. Juni 1990 siehe Seite 3, Zeile 29 - Zeile 57 siehe Seite 4, Zeile 19 - Zeile 57 siehe Seite 7, Zeile 17 - Zeile 25 siehe Ansprüche 1,16	1,6-9	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

ΕP 9101396 SA 49577

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten

Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben diesen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12/09/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
GB-A-2206145 	29-12-88 	DE-A- US-A-	3720330 4985154	29-12-88 15-01-91	
EP-A-70074	19-01-83	Keine AU-B- AU-A- CA-A- DE-A-	556758 8591482 1180973 3278670	20-11-86 19-01-84 15-01-85 21-07-88	
		EP-A,B EP-A,B EP-A,B JP-A- US-A- US-A-	0070075 0070076 0070077 58104625 4565647 4663069	19-01-83 19-01-83 19-01-83 22-06-83 21-01-86 05-05-87	
EP-A-386638	12-09-90	DE-A- AU-A- WO-A-	3907391 5182390 9010682	13-09-90 09-10-90 20-09-90	
EP-A-374671	27-06-90	DE-A- AU-A- CA-A- WO-A-	3842659 4655189 2006010 9006980	28-06-90 10-07-90 19-06-90 28-06-90	